

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 25 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Use of cobalt, iron, copper or ruthenium complexes containing ammonia ligands - as bleach activators in oxidation, detergent and disinfectant solutions.**Patent Number : DE19620411***International patents classification : A61L-002/18 C11D-003/39 C11D-003/395 C11D-001/83 C11D-007/38 C11D-007/54***• Abstract :**

DE19620411 A Use of complexes of formula (I), (i) as activators for peroxygen compounds (especially inorganic peroxygen compounds) in oxidation, detergent and disinfectant solutions, or (ii) for bleaching of dye stains in the washing of textiles, is new. M = a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium; L = a ligand selected from water, chloride, perchlorate, (NO₂)-, carbonate, nitrate, acetate, halide and rhodanide; x = 0-5; A = a salt forming anion; n = a number such that the complex (I) has no charge. Also claimed is a wash, cleaning or disinfection composition comprising 0.0025-0.25 (especially 0.01-0.1) wt.% (I).

USE - The complex acts as a bleach activator.

ADVANTAGE- The complexes give improve the oxidation/bleaching activity of peroxygen compounds at temperatures below 80 deg. C, even at temperatures from 15-45 deg. C. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19620411 A1 19971002 DW1997-45 C11D-003/395 7p * AP: 1996DE-1020411 19960401
WO9736988 A1 19971009 DW1997-46 C11D-003/39 Ger 27p
AP: 1997WO-EP01482 19970324 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-891416 A1 19990120 DW1999-08 C11D-003/39 Ger FD:
Based on WO9736988 AP: 1997EP-0916381 19970324; 1997WO-EP01482 19970324 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL
JP2000508011 W 20000627 DW2000-36 C11D-003/395 21p FD:
Based on WO9736988 AP: 1997JP-0534891 19970324; 1997WO-EP01482 19970324
US6200946 B1 20010313 DW2001-20 C11D-003/395 FD: Based on WO9736988 AP: 1997WO-EP01482 19970324; 1998US-0155850 19981001

Priority n° : 1996DE-1020411 19960401

Covered countries : 20

Publications count : 5

Cited patents : DE2609221; EP-272030; WO9533043;
WO9623859; WO9700311

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BLUM H; MAYER B; PEGELOW U; RIEBE H

• Accession codes :

Accession N° : 1997-481969 [45]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-153279

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-B01D E05-L02A
E05-L02B E05-L03D E05-M E10-C04J2
E31-B E31-C E31-H05 E31-N05 E32-A
E35

Derwent Classes : D25 E12

• Update codes :

Basic update code : 1997-45
Equiv. update code : 1997-46; 1999-08;
2000-36; 2001-20

Others :
UE4

2001-04

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenl. gungsschrift

(10) DE 196 20 411 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C11D 3/395

C11D 1/83

DE 196 20 411 A 1

(21) Aktenzeichen: 196 20 411.9

(22) Anmeldetag: 1. 4. 96

(23) Offenlegungstag: 2. 10. 97

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Mayer, Bernd,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Riebe, Hans-Jürgen, Dr.,
40724 Hilden, DE; Pegelow, Ulrich, Dr., 40597
Düsseldorf, DE

(54) Übergangsmetallamminkomplexe als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen

(57) Komplexe der Übergangsmetalle Cobalt, Eisen, Kupfer oder Ruthenium, die mindestens eine Ammoniak-Gruppe als Liganden besitzen, werden als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen verwendet. Die Mittel enthalten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% derartiger Aktivatorkomplexe.

DE 196 20 411 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Oligoamminkomplexe von Übergangsmetallen als Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren für Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbenschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Bleichaktivatoren beziehungsweise Bleichkatalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acyierte Alkylenamine, insbesondere Tetraacetylendiamin, acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril, N-acylierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäure-anhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonenoyloxybenzolsulfonat, Natrium-isomonenoxybenzolsulfonat und acyierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäbriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

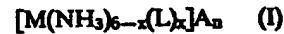
Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetalzalen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der zidativen Textilschädigung. In der europäischen Patentanmeldung EP 272 030 werden Cobalt(III)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für H_2O_2 beschrieben. Aus der europäischen Patentan-

meldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche einen ausgeprägten Effekt hinsichtlich in der Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht färben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelösten Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

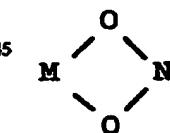
Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Übergangsmetallkomplexe, die mindestens ein Ammoniakmolekül als Liganden aufweisen, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung haben.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Komplex-Verbindungen der allgemeinen Formel I

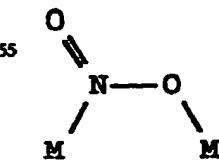


in denen M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat, $(NO_2)^-$, Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n, das auch 0 sein kann, eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

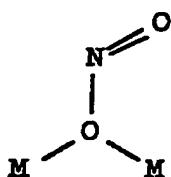
Unter einer $(NO_2)^-$ -Gruppe soll im vorliegenden Fall ein Nitro-Ligand, der über das Stickstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, oder ein Nitrito-Ligand, der über ein Sauerstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, verstanden werden. Die $(NO_2)^-$ -Gruppe kann an ein Übergangsmetall M auch chelatbildend



gebunden sein. Sie kann auch zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch verbrücken



oder η^1-O -verbrücken:



Die genannten Übergangsmetalle in den erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichkatalysatoren liegen vorzugsweise in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 vor. Bevorzugt werden Komplexe mit Übergangsmetallzentralatomen in der Oxidationsstufe +3 verwendet. Zu den bevorzugt verwendeten Komplexen gehören diejenigen mit Cobalt als Zentralatomen.

Außen den Ammoniak-Liganden können die erfindungsgemäß zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfach aufgebaute Liganden anorganischer Natur (L in Formel I), insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen, solange im Komplex wenigstens ein Ammoniak-Molekül als Ligand enthalten ist. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Actetat, Rhodanid, Chlorat und Perchlorat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Liganden-System sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden, zusätzlich oder anstatt der genannten Liganden L, ist möglich. Diese Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Diese enthalten pro Übergangsmetallatom mindestens 1 Ammoniak-Liganden und vorzugsweise mindestens 1 $(NO_2)^-$ -Gruppe. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich.

Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Diese anionischen Gegenionen sind in einer solchen Anzahl (n in Formel I) in den Verbindungen gemäß Formel I enthalten, daß die Summe aus dem Produkt ihrer Anzahl mit ihrer Ladung und dem Produkt aus der Anzahl der Anionliganden (L in Formel I) mit deren Ladung dem Betrag nach genau so groß, aber mit negativem Vorzeichen behaftet ist wie die Ladung des Übergangsmetallzentralatoms (M in Formel I).

Zu den bevorzugten Bleichkatalysatoren gemäß der Erfindung gehören Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid und Nitritpentammin-cobalt(III)-chlorid.

Ein derartiger Übergangsmetall-Bleichkatalysator wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelöstem Schmutz als auch das oxidative Zersetzen von sich in der Waschflotte befinden-

den Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die einen obengenannten Übergangsmetall-Bleichkatalysator enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann der Bleichkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Wasch- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichkatalysierender Übergangsmetallverbindung hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Übergangsmetallverbindung pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% des Übergangsmetall-Bleichkatalysators gemäß Formel I neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hülsubstanz eingebettet sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten

Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insb. sondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organisch und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfundungsgemäßes Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren gemäß Formel I, die mindestens ein Ammoniak-Molekül als Liganden besitzen, können übliche als Bleichaktivatoren bekannte Übergangsmetallkomplexe und/oder, insbesondere in Kombination mit anorganischen Persauerstoffverbindungen, konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isonoranoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydropyran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetylierte, gegebenenfalls N-alkylierte Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßes Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fett säureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langketigten Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkalionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalialze der ge-

sättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die

- 5 Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichti nischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fett säuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfundungsgemäßes Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel wie auch erfundungsgemäßes Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

- 20 Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidoperacronsäure, Perbenzoësäure oder Salze der Diperdodecandsäure, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Perverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die 25 Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfundungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfundungsgemäßes Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Ein erfundungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycidiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylenediamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylenediamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Polycarbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und

Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Antile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekulmasse der Homopolymeren und sättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekulmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyletheren, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbeson-

dere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekulmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalosalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphasphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildersubstanzen werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilstücke für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalialumosilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfundungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalialumosilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1 : 1,1 bis 1 : 1,2 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalialumosilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und b vorzugsweise Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der

genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikat ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisislikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisislikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfundungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfundungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitten, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisislikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisislikat zu kristallinem Alkalisislikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfundungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxypolyphosphonsäuren und deren wasserlöslichen Salzen sowie deren Gemische, enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulase, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zudem in den erfundungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Al-

kohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol, Diol mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemisch und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wasserlösliche Lösungsmittel sind in den erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfundungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfundungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfundungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfundungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einem automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

Beispiele

In einem Launderometer wurden unter Verwendung eines bleichaktivatorfreien Waschmittels B1, enthaltend 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, ein mit Tee verunreinigtes Gewebe aus weißer Baumwolle bei 30°C 50 Minuten gewaschen. Nach Spülen und Trocknen wurde die Remission (Meßwellenlänge 460 nm) des augenscheinlich sauberen Testgewebes photometrisch bestimmt. Zusätzlich wurde in gleicher Dosierung ein Mittel B2, das 6 Gew.-% TAED und 94 Gew.-% B1 enthielt, unter den gleichen Bedingungen getestet. Den aus diesen Vergleichsversuchen erhaltenen Werten ist der unter Einsatz eines Mittels M1, das B1, 3 Gew.-% TAED und den Komplex Nitritpentammincobalt(III)chlorid in einer Konzentration von 50 ppm bezogen auf Cobalt 55 enthielt, erhaltene Wert klar überlegen (Tabelle 1).

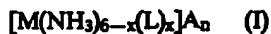
Tabelle 1: Remissionswerte [%]

Mittel	Remission
B1	58,0
B2	63,6
M1	65,1

Man erkennt, daß durch die erfundungsgemäße Verwendung (M1) eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (B2).

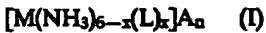
Patentansprüche

1. Verwendung von Komplex-Verbindungen der allgemeinen Formel I 25



in denen M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat, (NO_3^-) , Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

2. Verwendung von Komplex-Verbindungen der allgemeinen Formel I 40



in denen M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat, (NO_3^-) , Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, zum Bleichen von Farban- schmutzungen beim Waschen von Textilien.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall M in der Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 vorliegt.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall M in der Komplex-Verbindung gemäß Formel I Cobalt ist.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexverbindung Nitropenta- min-cobalt(III)-chlorid oder Nitrit pentammin-cobalt(III)-chlorid ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplex kationisch ist und anionische Gegenionen A, insbesondere ausgewählt aus Nitrat, Hydroxid, Hexafluoro-

5

10

15

20

25

45

50

55

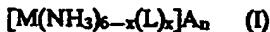
65

phosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, den Halogeniden wie Chlorid oder den Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, anwesend sind, die den kationischen Komplex neutralisieren.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Übergangsmetallkomplex-Verbindungen gemäß Formel I zusammen mit Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder aliphatische Peroxocarbonäsuren mit 1 bis 10 C-Atomen ergeben, einsetzt.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

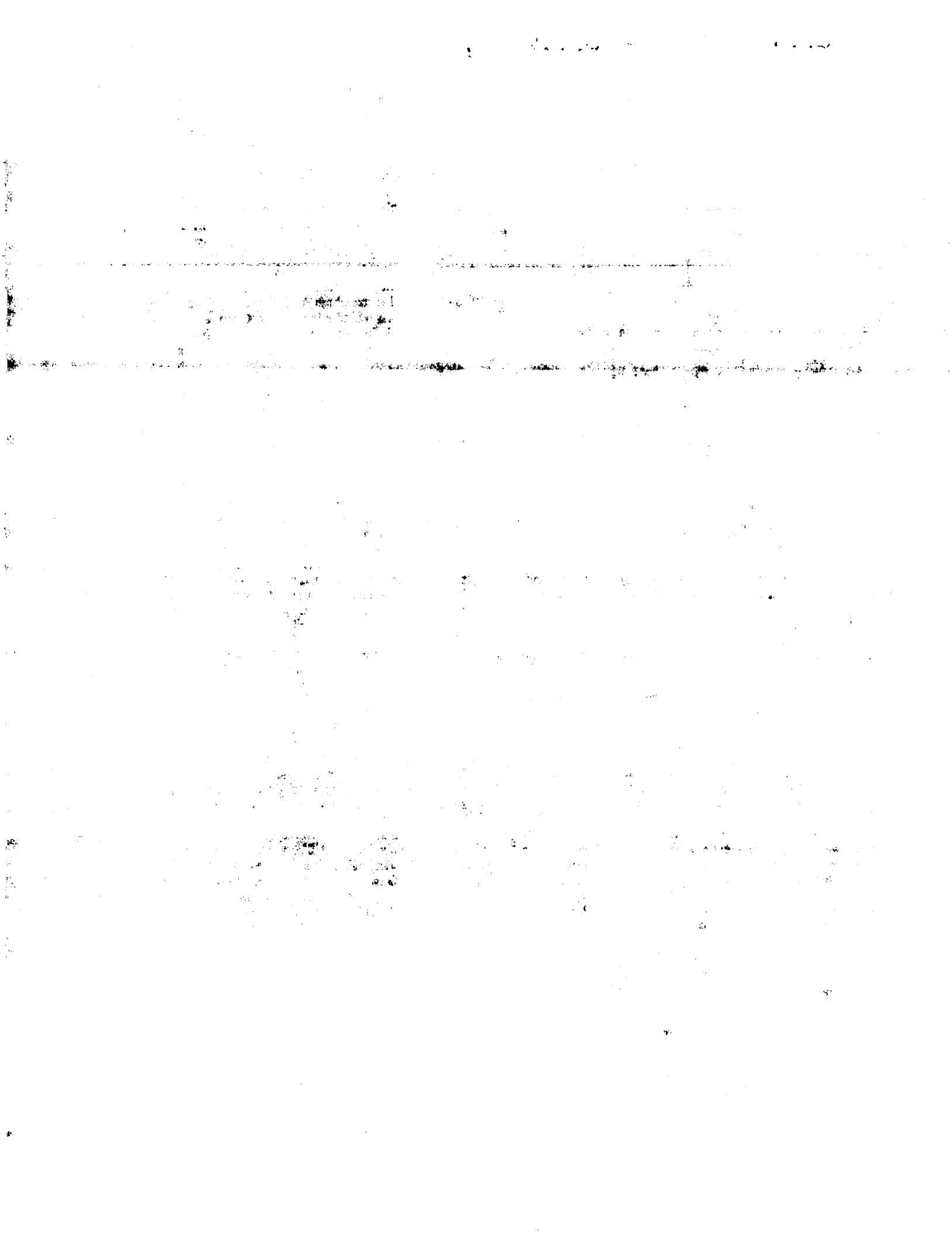
9. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% einer Komplex-Verbindung der allgemeinen Formel I



in der M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat, (NO_3^-) , Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, neben üblichen, mit der Komplex-Verbindung verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,7 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6 bis 20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2–17 Gew.-% pH-Regulator enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.



6,200,946

H 2233

WO 97/36988

PCT/EP97/01482

Transition Metal Ammine Complexes as Activators for Peroxygen Compounds

This invention relates to the use of certain oligoammine complexes of transition metals as activators or catalysts for peroxygen compounds, more particularly for bleaching colored stains in the washing of textiles, and to detergents, cleaners and disinfectants containing such bleach activators or bleach catalysts.

Inorganic peroxygen compounds, more particularly hydrogen peroxide, and solid peroxygen compounds which dissolve in water with elimination of hydrogen peroxide, such as sodium perborate and sodium carbonate perhydrate, have long been used as oxidizing agents for disinfecting and bleaching purposes. In dilute solutions, the oxidizing effect of these substances depends to a large extent on the temperature. For example, with H₂O₂ or perborate in alkaline bleaching liquors, sufficiently rapid bleaching of soiled textiles is only achieved at temperatures above about 80°C. At lower temperatures, the oxidizing effect of the inorganic peroxygen compounds can be improved by addition of so-called bleach activators for which numerous proposals, above all from the classes of N- or O-acyl compounds, for example polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine, acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril, N-acylated hydantoins, hydrazides, triazoles, hydrotriazines, urazoles, diketopiperazines, sulfuryl amides and cyanurates, also carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, carboxylic acid esters, more particularly sodium nonanoyloxybenzenesulfonate, sodium isononanoyloxybenzenesulfonate and acylated sugar derivatives, such as pentaacetyl glucose, can be found in the literature. By adding these substances, the bleaching effect of aqueous peroxide liquors can be increased to such an extent that substantially the

same effects are obtained at temperatures of only 60°C as are obtained with the peroxide liquor alone at 95°C.

In the search for energy-saving washing and bleaching processes, operating temperatures well below 60°C and, more particularly, below 45°C down to the temperature of cold water have acquired increasing significance in recent years.

At these low temperatures, there is generally a discernible reduction in the effect of known activator compounds. Accordingly, there has been no shortage of attempts to develop more effective activators for this temperature range although the results achieved thus far have not been convincing. A starting point in this connection is the use of the transition metal salts and complexes proposed, for example, in European patent applications **EP 392 592**, **EP 443 651**, **EP 458 397**, **EP 544 490** or **EP 549 271** as so-called bleach catalysts. In their case, the high reactivity of the oxidizing intermediates formed from them and the peroxygen compound is presumably responsible for the risk of discoloration of colored textiles and, in extreme cases, oxidative textile damage. In **European patent application EP 272 030**, cobalt(III) complexes with ammonia ligands which may additionally contain other mono-, bi-, tri- and/or tetridentate ligands are described as activators for H₂O₂. European patent application **EP 630 964** describes certain manganese complexes which do not have a pronounced effect in boosting the bleaching action of peroxygen compounds and which do not decolor dyed textile fibers although they are capable of bleaching soil or dye detached from fibers in wash liquors. German patent application **DE 44 16 438** describes manganese, copper and cobalt complexes which can carry ligands from a number of groups of compounds and which are said to be used as bleaching and oxidation catalysts.

The problem addressed by the present invention was to improve the oxidizing and bleaching effect of inorganic peroxygen compounds at low

temperatures below 80°C and, more particularly, in the range from about 15°C to 45°C.

It has now been found that certain transition metal complexes containing at least one ammonia molecule as ligand have a distinct effect as bleach catalysts.

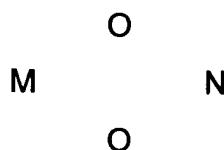
The present invention relates to the use of complex compounds corresponding to general formula I:



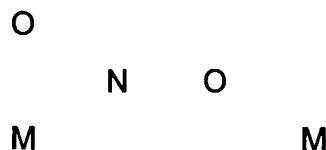
where M is a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium, L is a ligand selected from the group consisting of water, hydroxide, chlorate, perchlorate, $(\text{NO}_2)^-$, carbonate, hydrogen carbonate, nitrate, acetate and thiocyanate, x is a number of 0 to 5, A is a salt-forming anion and n - which may even be 0 - is a number with such a value that the compound of formula (I) has no charge,

as activators for peroxygen compounds, particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

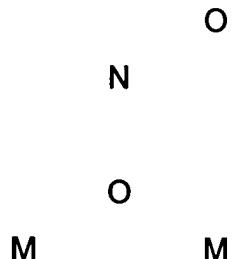
In the present case, an $(\text{NO}_2)^-$ group is a nitro ligand which is attached to the transition metal by the nitrogen atom or a nitrito ligand which is attached to the transition metal by an oxygen atom. The $(\text{NO}_2)^-$ group may also be attached to a transition metal M to form a chelate



It may also bridge two transition metal atoms asymmetrically:



or $\eta^1\text{-O}$:



The above-mentioned transition metals in the bleach catalysts to be used in accordance with the invention are preferably present with oxidation numbers of +2, +3 or +4. Complexes with transition metal central atoms having the oxidation number +3 are preferably used. Preferred complexes include those with cobalt as central atom.

Besides the ammonia ligands, the transition metal complexes to be used in accordance with the invention may contain other inorganic ligands of generally simple structure (L in formula I), more particularly mono- or polyvalent anionic ligands, providing at least one ammonia molecule is present as ligand in the complex. Examples of such other ligands are nitrate, acetate, thiocyanate, chlorate and perchlorate. The anionic ligands are intended to provide for charge equalization between the transition metal central atom and the ligand system. Oxo ligands, peroxy ligands and imino ligands may also be present in addition to or instead of the ligands L. These ligands may also have a bridging effect so that polynuclear complexes are formed. These complexes contain at least one ammonia ligand and preferably at least one $(\text{NO}_2)^-$ group per transition metal atom. In the case of

bridged binuclear complexes, the two metal atoms in the complex do not have to be the same. Binuclear complexes in which the two transition metal central atoms have different oxidation numbers may be used.

In the absence of anionic ligands or if the presence of anionic ligands does not lead to charge equalization in the complex, the compounds to be used in accordance with the invention contain anionic counterions which neutralize the cationic complex. These anionic counterions include in particular nitrate, hydroxide, hexafluorophosphate, sulfate, chlorate, perchlorate, halides, such as chloride, fluoride, iodide and bromide, or the anions of carboxylic acids, such as formate, acetate, benzoate or citrate. These anionic counterions are present in the compounds of formula I in such a number (n in formula I) that - in terms of size - the sum of the product of their number with their charge and the product of the number of anionic ligands (L in formula I) with their charge is exactly as large, but with a negative sign, as the charge of the transition metal central atom (M in formula I).

In cases where L is a bidentate ligand, for example the carbonato ligand, as mentioned above, optionally the $(NO_2)_-$ ligand or the nitrato ligand, which occupies two bond sites of the transition metal central atom in a mononuclear complex compound, formula (I) can only analogously reproduce the structure of the complex. Complex compounds such as these are more clearly represented by general formula (II):



where M, A, n and x are as defined above, L is a ligand attached via a coordination site and L^2 is the ligand attached via two coordination sites and y is a number of 0 to 2, with the proviso that $x + 2y$ is at most 5.

Preferred bleach catalysts according to the invention include

nitropentammine cobalt(III) chloride, nitritopentammine cobalt(III) chloride, nitratopentammine cobalt(III) chloride, tetrammine carbonato-cobalt(III) chloride, tetrammine carbonato-cobalt(III) hydrogen carbonate and tetrammine carbonato-cobalt(III) nitrate.

A transition metal bleach catalyst such as this is preferably used for bleaching colored stains in the washing of textiles, particularly in a water-based surfactant-containing liquor. The expression "bleaching of colored stains" is meant to be interpreted in its broadest sense and encompasses both the bleaching of soil present on the textiles, the bleaching of soil detached from the textiles and present in the wash liquor and the oxidative destruction of textile dyes present in the wash liquor - which are detached from textiles under the washing conditions - before they can be absorbed by differently colored textiles.

The present invention also relates to detergents, cleaners and disinfectants containing one of the above-mentioned transition metal bleach catalysts and to a process for activating peroxygen compounds using this bleach catalyst.

In the process according to the invention and in the uses according to the invention, the bleach catalyst may be used as an activator anywhere where a particular increase in the oxidizing effect of the peroxygen compounds at low temperatures is required, for example in the bleaching of textiles or hair, in the oxidation of organic or inorganic intermediates and in disinfection.

The use according to the invention essentially comprises creating conditions under which the peroxygen compound and the bleach catalyst can react with one another with a view to obtaining products with a stronger oxidizing effect. Such conditions prevail in particular when both reactants meet in an aqueous solution. This can be achieved by separately adding the peroxygen compound and the bleach catalyst to a solution optionally

containing a detergent or cleaner. In one particularly advantageous embodiment, however, the process according to the invention is carried out using a detergent, cleaner or disinfectant according to the invention which contains the bleach catalyst and optionally a peroxidic oxidizing agent. The peroxygen compound may even be separately added to the solution as such or preferably in the form of an aqueous solution or suspension in cases where a peroxygen-free formulation is used.

The conditions can be widely varied according to the application envisaged. Thus, besides purely aqueous solutions, mixtures of water and suitable organic solvents may serve as the reaction medium. The quantities of peroxygen compounds used are generally selected so that the solutions contain between 10 ppm and 10% of available oxygen and preferably between 50 and 5000 ppm of available oxygen. The quantity of bleach-catalyzing transition metal compound used is also determined by the particular application envisaged. Depending on the required degree of activation, the transition metal compound is used in a quantity of 0.00001 mole to 0.025 mole and preferably in a quantity of 0.0001 mole to 0.002 mole per mole of peroxygen compound, although quantities above and below these limits may be used in special cases.

A detergent, cleaner or disinfectant according to the invention preferably contains 0.0025% by weight to 0.25% by weight and, more preferably, 0.01% by weight to 0.1% by weight of the transition metal bleach catalyst corresponding to formula I in addition to typical ingredients compatible with the bleach catalyst. The bleach catalyst may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances by methods known in principle.

In addition to the bleach catalyst used in accordance with the invention, the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention, which may be present in the form of - in particular - powder-form

solids, in the form of post-compacted particles or in the form of homogeneous solutions or suspensions, may in principle contain any known ingredients typically encountered in such formulations. In particular, the detergents and cleaners according to the invention may contain builders, surfactants, organic and/or inorganic peroxygen compounds, water-miscible organic solvents, enzymes, sequestering agents, electrolytes, pH regulators and other auxiliaries, such as optical brighteners, redeposition inhibitors, dye transfer inhibitors, foam regulators, additional peroxygen activators, dyes and perfumes.

In addition to the ingredients mentioned thus far, a disinfectant according to the invention may contain typical antimicrobial agents to enhance its disinfecting effect on special germs. Antimicrobial additives of the type in question are present in the disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 10% by weight and, more preferably, in quantities of 0.1% by weight to 5% by weight.

Standard transition metal complexes and/or - particularly in combination with inorganic peroxygen compounds - conventional bleach activators, i.e. compounds which form optionally substituted perbenzoic acid and/or aliphatic peroxocarboxylic acids containing 1 to 10 and more particularly 2 to 4 carbon atoms under perhydrolysis conditions, may be used in addition to the transition metal bleach catalysts corresponding to formula I which contain at least one ammonia molecule as ligand. Suitable conventional bleach activators are the typical bleach activators mentioned at the beginning which contain O- and/or N-acyl groups with the number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups. Preferred conventional bleach activators are polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril (TAGU), acylated triazine derivatives, more particularly 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated phenol sulfonates, more

particularly nonanoyl or isononanoyloxybenzenesulfonate, acylated polyhydric alcohols, more particularly triacetin, ethylene glycol diacetate and 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, and acetylated sorbitol and mannitol, acylated sugar derivatives, more particularly pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetaacetyl xylose and octaacetyl lactose and acetylated, optionally N-alkylated glucamine and gluconolactone. The combinations of conventional bleach activators known from German patent application DE 44 43 177 may also be used.

The formulations according to the invention may contain one or more surfactants, more particularly anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof. Suitable nonionic surfactants are, in particular, alkyl glycosides and ethoxylation and/or propoxylation products of alkyl glycosides or linear or branched alcohols containing 12 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 3 to 20 and preferably 4 to 10 alkyl ether groups. Corresponding ethoxylation and/or propoxylation products of N-alkylamines, vicinal diols, fatty acid esters and fatty acid amides corresponding to the long-chain alcohol derivatives in regard to the alkyl moiety and of alkylphenols containing 5 to 12 carbon atoms in the alkyl group may also be used.

Suitable anionic surfactants are, in particular, soaps and those which contain sulfate or sulfonate groups preferably having alkali metal ions as cations. Preferred soaps are the alkali metal salts of saturated or unsaturated fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms. Fatty acids such as these need not even be completely neutralized for use in accordance with the invention.

Suitable surfactants of the sulfate type include salts of sulfuric acid semi-esters of fatty alcohols containing 12 to 18 carbon atoms and sulfation products of the nonionic surfactants mentioned with a low degree of ethoxylation. Suitable surfactants of the sulfonate type include linear alkylbenzenesulfonates containing 9 to 14 carbon atoms in the alkyl moiety, alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon atoms and olefin sulfonates

containing 12 to 18 carbon atoms, which are formed in the reaction of corresponding monoolefins with sulfur trioxide, and also α -sulfofatty acid esters which are formed in the sulfonation of fatty acid methyl or ethyl esters.

Surfactants such as these are present in the cleaners or detergents according to the invention in quantities of, preferably, 5% by weight to 50% by weight and, more preferably, 8% by weight to 30% by weight while the disinfectants according to the invention and machine dishwashing detergents according to the invention preferably contain 0.1% by weight to 20% by weight and, more preferably, 0.2% by weight to 5% by weight of surfactants.

Particularly suitable peroxygen compounds are organic peracids or peracidic salts of organic acids, such as phthalimidopercaproic acid, perbenzoic acid or salts of diperdodecane diacid, hydrogen peroxide and inorganic salts which give off hydrogen peroxide under the cleaning conditions, such as perborate, percarbonate and/or persilicate. If solid per compounds are to be used, they may be employed in the form of powders or granules which may even be coated in known manner. The peroxygen compounds may be added to the wash or cleaning liquor either as such or in the form of formulations containing them which, in principle, may comprise all the usual ingredients of detergents, cleaners or disinfectants. In one particularly preferred embodiment, alkali metal percarbonate, alkali metal perborate monohydrate or hydrogen peroxide is used in the form of an aqueous solution containing 3% by weight to 10% by weight of hydrogen peroxide. If a detergent or cleaner according to the invention contains peroxygen compounds, the peroxygen compounds are present in quantities of preferably up to 50% by weight and, more preferably, in quantities of 5% by weight to 30% by weight whereas the disinfectants according to the invention preferably contain from 0.5% by weight to 40% by weight and, more preferably, from 5% by weight to 20% by weight of peroxygen compounds.

A formulation according to the invention preferably contains at least one water-soluble and/or water-insoluble, organic and/or inorganic builder. Water-soluble organic builders include polycarboxylic acids, more particularly citric acid and sugar acids, monomeric and polymeric aminopolycarboxylic acids, more particularly methyl glycine diacetic acid, nitrilotriacetic acid and ethylenediamine tetraacetic acid, and polyaspartic acid, polyphosphonic acids, more particularly aminotris-(methylenephosphonic acid), ethylenediamine tetrakis(methylenephosphonic acid) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, polymeric hydroxy compounds, such as dextrin, and polymeric (poly)carboxylic acids, more particularly the polycarboxylates obtainable by oxidation of polysaccharides according to International patent application **WO 93/16110**, polymeric acrylic acids, methacrylic acids, maleic acids and copolymers thereof which may also contain small amounts of polymerizable substances with no carboxylic acid functionality in copolymerized form. The relative molecular weight of the homopolymers of unsaturated carboxylic acids is generally in the range from 5,000 to 200,000 while the relative molecular weight of the copolymers is between 2,000 and 200,000 and preferably between 50,000 and 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, albeit less preferred, compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, vinyl esters, ethylene, propylene and styrene, in which the acid makes up at least 50% by weight of the copolymer. Other suitable water-soluble organic builders are terpolymers which contain two unsaturated acids and/or salts thereof as monomers and vinyl alcohol and/or an esterified vinyl alcohol or a carbohydrate as the third monomer. The first acidic monomer or its salt is derived from a monoethylenically unsaturated C₃₋₈ carboxylic acid and preferably from a C₃₋₄ monocarboxylic acid, more particularly from (meth)acrylic acid. The second acidic

monomer or its salt may be a derivative of a C₄₋₈ dicarboxylic acid, maleic acid being particularly preferred, and/or a derivative of an allylsulfonic acid substituted in the 2-position by an alkyl or aryl group. Polymers such as these may be produced in particular by the processes described in German patent DE 42 21 381 and in German patent application DE 43 00 772 and generally have a relative molecular weight in the range from 1,000 to 200,000. Other preferred copolymers are the copolymers which are described in German patent applications DE 43 03 320 and DE 44 17 734 and which preferably contain acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts or vinyl acetate as monomers. The organic builders may be used in the form of aqueous solutions, preferably 30 to 50% by weight aqueous solutions, particularly for the production of liquid formulations. All the acids mentioned are generally used in the form of their water-soluble salts, more particularly their alkali metal salts.

If desired, organic builders of the type in question may be present in quantities of up to 40% by weight, more particularly in quantities of up to 25% by weight and preferably in quantities of 1% by weight to 8% by weight. Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in paste-form or liquid, more particularly water-containing, formulations according to the invention.

Particularly suitable water-soluble inorganic builders are polyphosphates, preferably sodium tripolyphosphate. Particularly suitable water-insoluble, water-dispersible inorganic builders are crystalline or amorphous alkali metal aluminosilicates used in quantities of up to 50% by weight and preferably in quantities of not more than 40% by weight and, in liquid formulations, particularly in quantities of 1% by weight to 5% by weight. Of these inorganic builders, detergent-range crystalline sodium aluminosilicates, more particularly zeolite A, P and optionally X, are preferred. Quantities approaching the upper limit mentioned are preferably used in solid particulate formulations. Suitable

alumosilicates contain in particular no particles larger than 30 µm in size, at least 80% by weight preferably consisting of particles below 10 µm in size. Their calcium binding capacity, which may be determined in accordance with German patent DE 24 12 837, is generally in the range from 100 to 200 mg CaO per gram.

Suitable substitutes or partial substitutes for the alumosilicate mentioned are crystalline alkali metal silicates which may be present either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates. The alkali metal silicates suitable for use as builders in the formulations according to the invention preferably have a molar ratio of alkali metal oxide to SiO₂ of less than 0.95:1 and, more particularly, from 1:1.1 to 1:12 and may be present in amorphous or crystalline form. Preferred alkali metal silicates are the sodium silicates, more particularly the amorphous sodium silicates, with a molar Na₂O:SiO₂ ratio of 1:2 to 1:2.8. Those with a molar Na₂O:SiO₂ ratio of 1:1.9 to 1:2.8 may be produced by the process according to European patent application EP 0 425 427. Preferred crystalline silicates, which may be present either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates, are crystalline layer silicates with the general formula Na₂Si_xO_{2x+1}·yH₂O, where x - the so-called modulus - is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates which correspond to this general formula are described, for example, in European patent application EP 0 164 514. Preferred crystalline layer silicates are those in which x in the general formula mentioned assumes a value of 2 or 3. Both β- and δ-sodium disilicates (Na₂Si₂O₅·yH₂O) are particularly preferred, β-sodium disilicate being obtainable, for example, by the process described in International patent application WO 91/08171. δ-Sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.2 may be produced in accordance with Japanese patent applications JP 04/238 809 or JP 04/260 610. Substantially water-free

crystalline alkali metal silicates corresponding to the above general formula, in which x is a number of 1.9 to 2.1, obtainable from amorphous alkali metal silicates as described in European patent applications **EP 0 548 599**, **EP 0 502 325** and **EP 0 452 428**, may also be used in the formulations according to the invention. Another preferred embodiment of formulations according to the invention uses a crystalline sodium layer silicate with a modulus of 2 to 3 obtainable from sand and soda by the process according to European patent application **EP 0 436 835**. Crystalline sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.5 obtainable by the processes according to European patents **EP 0 164 552** and/or **EP 0 293 753** are used in another preferred embodiment of the formulations according to the invention. If alkali metal aluminosilicate, particularly zeolite, is present as an additional builder, the ratio by weight of aluminosilicate to silicate, expressed as water-free active substances, is preferably from 1:10 to 10:1. In formulations containing both amorphous and crystalline alkali metal silicates, the ratio by weight of amorphous alkali metal silicate to crystalline alkali metal silicate is preferably 1:2 to 2:1 and, more preferably, 1:1 to 2:1.

Builders are present in the detergents or cleaners according to the invention in quantities of, preferably, up to 60% by weight and, more preferably, from 5% by weight to 40% by weight while the disinfectants according to the invention are preferably free from the builders which only complex the components of water hardness and contain preferably no more than 20% by weight and, more preferably, from 0.1% by weight to 5% by weight of heavy metal complexing agents, preferably from the group consisting of aminopolycarboxylic acids, aminopolyphosphonic acids and hydroxypolyphosphonic acids and water-soluble salts and mixtures thereof.

Enzymes suitable for use in the detergents/cleaners/disinfectants are enzymes from the class of proteases, lipases, cutinases, amylases, pullulanases, hemicellulases, cellulases, oxidases and peroxidases and

mixtures thereof. Particularly suitable enzymes are those obtained from fungi or bacteria, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* or *Pseudomonas cepacia*. As described for example in International patent applications WO 92/11347 or WO 94/23005, the enzymes optionally used may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature inactivation. They are added to the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 5% by weight and, more preferably between 0.2% by weight and 2% by weight.

Organic solvents suitable for use in the formulations according to the invention, particularly where they are present in liquid or paste-like form, include alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, more particularly methanol, ethanol, isopropanol and tert.butanol, diols containing 2 to 4 carbon atoms, more particularly ethylene glycol and propylene glycol, and mixtures thereof and the ethers derived from compounds belonging to the classes mentioned above. Water-miscible solvents such as these are present in the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 30% by weight and, more preferably, in quantities of 6% by weight to 20% by weight.

To establish a desired pH value which is not automatically adjusted by the mixture of the other components, the formulations according to the invention may contain system-compatible and ecologically compatible acids, more particularly citric acid, acetic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glycolic acid, succinic acid, glutaric acid and/or adipic acid, and mineral acids, more particularly sulfuric acid, or bases, more particularly ammonium or alkali metal hydroxides. pH regulators such as these are present in the formulations according to the invention in quantities of preferably not more than 20% by weight and, more preferably, between 1.2% by weight and 17%

by weight.

The production of the solid formulations according to the invention does not involve any difficulties and may be carried out by methods known in principle, for example by spray drying or granulation, the peroxygen compound and bleach catalyst optionally being added later. To produce formulations according to the invention with high bulk density, more particularly in the range from 650 g/l to 950 g/l, a process comprising an extrusion step known from European patent **EP 486 592** is preferably applied.

Detergents, cleaners or disinfectants according to the invention in the form of aqueous solutions or solutions containing other typical solvents are produced with particular advantage simply by mixing the ingredients which may be introduced into an automatic mixer either as such or in the form of a solution. In one preferred embodiment of machine dishwashing formulations, the formulations are produced in the form of tablets by the processes disclosed in European patents **EP 0 579 659** and **EP 0 591 282**.

Examples

A tea-stained cloth of white cotton was washed for 20 minutes at 30°C in a Launderometer using a bleach-activator-free detergent **B1** containing 16% by weight of sodium perborate monohydrate. After rinsing and drying, the reflectance (measurement wavelength 460 nm) of the apparently clean test cloth was photometrically determined. In addition, a detergent **B2** containing 6% by weight of TAED and 94% by weight of **B1** was tested in the same dosage under the same conditions. The value obtained using a detergent **M1** which contained **B1**, 3% by weight of TAED and the complex nitritopentammine cobalt(III) chloride in a concentration of 50 ppm, based on cobalt, was clearly superior to the values obtained in the comparison tests (Table 1).

Table 1: Reflectance values [%]

Detergent	Reflectance
B1	58.0
B2	63.6
M1	65.1

It can be seen that a significantly better bleaching effect can be obtained through the use according to the invention (**M1**) than by the conventional bleach activator TAED in a far higher concentration (**B2**).

CLAIMS

1. The use of complex compounds corresponding to general formula I:



where M is a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium, L is a ligand selected from the group consisting of water, hydroxide, chlorate, perchlorate, $(\text{NO}_2)^-$, carbonate, hydrogen carbonate, nitrate, acetate and thiocyanate, x is a number of 0 to 5, A is a salt-forming anion and n is a number with such a value that the compound of formula (I) has no charge,

as activators for peroxygen compounds, particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

2. The use of complex compounds corresponding to general formula I:



where M is a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium, L is a ligand selected from the group consisting of water, hydroxide, chlorate, perchlorate, $(\text{NO}_2)^-$, carbonate, hydrogen carbonate, nitrate, acetate and thiocyanate, x is a number of 0 to 5, A is a salt-forming anion and n is a number with such a value that the compound of formula (I) has no charge,

for bleaching colored stains in the washing of textiles.

3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that the transition metal M is present with an oxidation number of +2, +3 or +4.
4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the transition metal M in the complex compound of formula I is cobalt.
5. The use claimed in claim 4, characterized in that the complex

compound is nitropentammine cobalt(III) chloride or nitritopentammine cobalt(III) chloride.

6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the complex is cationic and anionic counterions A selected in particular from nitrate, hydroxide, hexafluorophosphate, sulfate, chlorate, perchlorate, halides, such as chloride, or the anions of carboxylic acids, such as formate, acetate, benzoate or citrate, which neutralize the cationic complex, are present.

7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the transition metal complex compounds corresponding to formula I are used together with compounds which form optionally substituted perbenzoic acid and/or aliphatic peroxycarboxylic acids containing 1 to 10 carbon atoms under perhydrolysis conditions.

8. The use claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group comprising organic per acids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

9. A detergent, cleaner or disinfectant, characterized in that it contains 0.0025% by weight to 0.25% by weight and more particularly 0.01% by weight to 0.1% by weight of a complex compound corresponding to general formula I:



where M is a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium, L is a ligand selected from the group consisting of water, hydroxide, chlorate, perchlorate, $(\text{NO}_2)^-$, carbonate, hydrogen carbonate, nitrate, acetate and thiocyanate, x is a number of 0 to 5, A is a salt-forming anion and n is a number with such a value that the compound of formula (I)

has no charge,

in addition to typical ingredients compatible with the complex compound.

10. A formulation as claimed in claim 9, characterized in that it contains 5 to 50% by weight and more particularly 8 to 30% by weight of anionic and/or nonionic surfactant, up to 60% by weight and more particularly 5 to 40% by weight of builder, up to 2% by weight and more particularly 0.2 to 0.7% by weight of enzyme, up to 30% by weight and more particularly 6 to 20% by weight of organic solvent from the group consisting of alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, diols containing 2 to 4 carbon atoms and mixtures thereof and ethers derived from these compounds and up to 20% by weight and more particularly 1.2 to 17% by weight of pH regulator.

11. A formulation as claimed in claims 9 and 10, characterized in that, in addition to the ingredients mentioned, it contains up to 50% by weight and more particularly 5% by weight to 30% by weight of peroxygen compound selected from the group consisting of hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

R placement page**CLAIMS**

1. The use of complex compounds corresponding to general formula I:



where M is a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium, L is a ligand selected from the group consisting of water, hydroxide, chlorate, perchlorate, $(\text{NO}_2)^-$, carbonate, hydrogen carbonate, nitrate, acetate and thiocyanate, x is a number of 0 to 5, A is a salt-forming anion and n is a number with such a value that the compound of formula (I) has no charge, L not representing water or hydroxide when M is Co, as activators for peroxygen compounds, particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions except for solutions used in processes for producing silver-free photographic images.

2. The use of complex compounds corresponding to general formula I:



where M is a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium, L is a ligand selected from the group consisting of water, hydroxide, chlorate, perchlorate, $(\text{NO}_2)^-$, carbonate, hydrogen carbonate, nitrate, acetate and thiocyanate, x is a number of 0 to 5, A is a salt-forming anion and n is a number with such a value that the compound of formula (I) has no charge, L not representing water or hydroxide when M is Co, for bleaching colored stains in the washing of textiles.

3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that the transition metal M is present with an oxidation number of +2, +3 or +4.

4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the

transition metal M in the complex compound of formula I is cobalt.

5. The use claimed in claim 4, characterized in that the complex compound is nitropentammine cobalt(III) chloride or nitritopentammine cobalt(III) chloride.

6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the complex is cationic and anionic counterions A selected in particular from nitrate, hydroxide, hexafluorophosphate, sulfate, chlorate, perchlorate, halides, such as chloride, or the anions of carboxylic acids, such as formate, acetate, benzoate or citrate, which neutralize the cationic complex, are present.

7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the transition metal complex compounds corresponding to formula I are used together with compounds which form optionally substituted perbenzoic acid and/or aliphatic peroxyacidic acids containing 1 to 10 carbon atoms under perhydrolysis conditions.

8. The use claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group comprising organic per acids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

9. A detergent, cleaner or disinfectant, characterized in that it contains 0.0025% by weight to 0.25% by weight and more particularly 0.01% by weight to 0.1% by weight of a complex compound corresponding to general formula I:



where M is a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium, L is a ligand selected from the group consisting of water, hydroxide, chlorate, perchlorate, $(\text{NO}_2)^-$, carbonate, hydrogen carbonate,

nitrate, acetate and thiocyanate, x is a number of 0 to 5, A is a salt-forming anion and n is a number with such a value that the compound of formula (I) has no charge, L not representing water or hydroxide when M is Co, in addition to typical ingredients compatible with the complex compound.

10. A formulation as claimed in claim 9, characterized in that it contains 5 to 50% by weight and more particularly 8 to 30% by weight of anionic and/or nonionic surfactant, up to 60% by weight and more particularly 5 to 40% by weight of builder, up to 2% by weight and more particularly 0.2 to 0.7% by weight of enzyme, up to 30% by weight and more particularly 6 to 20% by weight of organic solvent from the group consisting of alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, diols containing 2 to 4 carbon atoms and mixtures thereof and.....

THIS PAGE BLANK (USPTO)